

703/105 0000  
Filed: 07 October 2003  
US 5,101,679,406  
Product No.: 1403-0333P

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 2 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 7 0 4 7 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 7 0 4 7 2 ]

出 願 人                      住友ゴム工業株式会社  
Applicant(s):                      住友化学工業株式会社

2 0 0 3 年    8 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 8 5 3 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13754

【提出日】 平成14年12月20日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B60C 5/14

【発明の名称】 空気入りタイヤ

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 村岡 清繁

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 八木 則子

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 西岡 和幸

【特許出願人】

【識別番号】 000183233

【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9300185

【包括委任状番号】 9300342

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然ゴム、イソプレングム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、スチレンイソプレングムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のジエン系ゴム 0 ～ 4 0 重量%と、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、炭素数が 4 ～ 7 のイソモノオレフィンと、パラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のブチル系ゴム 6 0 ～ 1 0 0 重量%を含むゴム成分に、該ゴム成分に分散した粒径が  $5\ \mu\text{m}$  以下、アスペクト比が 5 0 以上 5 0 0 0 以下の無機層状化合物、 $n\text{M} \cdot x\text{SiO}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ （ここで  $n$  は 1 ～ 5 の整数を表し、 $M$  は  $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ca}$  から選ばれる少なくとも 1 つの金属、それらの金属酸化物、金属水酸化物または炭酸塩を表し、 $x$  は 0 ～ 1 0 の整数を表し、 $y$  は 2 ～ 5 の整数を表し、 $z$  は 0 ～ 1 0 の整数を表す）で表わされる無機充填剤およびシランカップリング剤を含有するゴム組成物からなるタイヤのインナーライナー内側に、粒径が  $5\ \mu\text{m}$  以下、アスペクト比が 5 0 以上 5 0 0 0 以下の無機層状化合物および樹脂を含む組成物よりなるガスバリアー層を有する空気入りタイヤ。

【請求項 2】 前記無機充填剤の配合量がゴム成分 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部以上である請求項 1 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 3】 前記ガスバリアー層中の無機層状化合物が溶媒に膨潤・へき開する膨潤性をもつ粘土鉱物であり、前記樹脂がポリビニルアルコールまたは多糖類である高水素結合性樹脂であって、該粘土鉱物と該樹脂との混合比が、体積比で 5 / 9 5 ～ 9 0 / 1 0 である請求項 1 または 2 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 4】 前記ガスバリアー層が、無機層状化合物を溶媒に膨潤・へき開した状態で、樹脂または樹脂溶液中に分散させ、その状態を保ちながらタイヤインナーライナー内側に塗布したあと溶媒を系から除去することによって得られる請求項 1、2 または 3 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 5】 前記ガスバリアー層の厚みが、0. 5 mm 以下である請求項 4 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 6】 前記インナーライナーゴム組成物に含まれる無機層状化合物をゴム成分 1 0 0 重量部に対して、0. 5 ～ 2 0 重量部含有する請求項 1、2、3、4 または 5 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 7】 前記インナーライナーゴム組成物に含まれる無機層状化合物が有機化処理されている前記請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、空気透過性が大幅に低減された空気入りタイヤに関する。詳細には、無機層状化合物をインナーライナーゴム組成物に配合し、空気透過性の低い無機層状化合物および樹脂を含む組成物からなるガスバリアー層をタイヤインナーライナー内側に塗布することで、空気透過性が大幅に低減された空気入りタイヤに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来の空気入りタイヤに関して、タイヤ内部に空気を入れることで荷重を支えたり、乗り心地性能などの各種特性を発現するため、タイヤ内の空気圧を保持することは非常に重要である。そこで、空気入りタイヤの内面には、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどのような空気透過性の低いゴムからなるインナーライナー層が設けられている。一方、燃費の低減は自動車における大きな技術課題の一つであり、この一環として空気入りタイヤの軽量化に対する要求もますます強いものになっている。

【 0 0 0 3 】

これらの要求を満たすために、さらなる空気透過性の低いインナーライナーゴム組成物の開発が急務である。このようなゴム組成物ができれば、インナーライナーを薄肉化することができタイヤの軽量化が図れる。

【 0 0 0 4 】

空気入りタイヤのインナーライナー層としてブチルゴムなどの空気透過性の低

いゴムに代えて種々の材料を用いる技術が提案されている。たとえば、特許文献 1 にはタイヤの内面にさらに空気透過性の低いポリ塩化ビニリデン、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などの合成樹脂の溶液または分散液を塗布することが開示されている。しかしながら、この公報に開示の技術は、空気入りタイヤ内部のゴム層と合成樹脂層の接着性に問題があり、またインナーライナー層が耐湿性に劣るという欠点がある。

#### 【 0 0 0 5 】

特許文献 2 には、タイヤ内面をハロゲン化処理し、その上にメトキシメチル化ナイロン、共重合ナイロン、ポリウレタンとポリ塩化ビニリデンのブレンド、ポリウレタンとポリフッ化ビニリデンのブレンドのポリマー皮膜を形成することが開示されている。また、特許文献 3 にはメトキシメチル化ナイロンの薄膜をインナーライナーとする空気入りタイヤが開示されており、この技術によれば、グリーンタイヤ内面または加硫後のタイヤ内面にメトキシメチル化ナイロンの溶液またはエマルジョンを散布または塗布することが開示されている。しかしながら、これらの公報に開示されている技術においても薄膜の耐水性に劣る欠点に加え、膜厚の均一性を保持することが困難な欠点を有している。

#### 【 0 0 0 6 】

さらに、特許文献 4 には、ポリ塩化ビニリデンフィルムまたはエチレンビニルアルコール共重合体フィルムからなる空気透過性の低い層と、ポリオレフィン系フィルム、脂肪族ポリアミドフィルムまたは、ポリウレタンフィルムからなる接着層を有した薄膜をタイヤの空気透過防止層として使用している例がある。しかしながら、この系では空気透過性の低い層が柔軟性に欠け、タイヤ走行時の材料伸縮に薄膜が追従できず、亀裂を発生することがあった。

#### 【 0 0 0 7 】

さらに、特許文献 5 にはタイヤインナーライナー用ゴム組成物として炭素数が 4 ～ 7 のイソモノオレフィンと、パラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムにカーボンブラック、可塑剤および加硫剤を含む組成物をタイヤインナーライナーに使用することが提案されている。しかしながら、かかるインナーライナーでは空気透過係数が高く、さらなるタイヤの軽量化は適当でない。

**【0 0 0 8】**

さらに、特許文献 6 ～ 1 0 などに示されるポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリニトリル系樹脂、セルロース系樹脂、フッ素系樹脂およびイミド系樹脂とエラストマーをブレンドまたは動的架橋させたゴム組成物をタイヤインナーライナーに用いることが提案されている。しかしながら、これらのゴム組成物ではタイヤ成型、加硫などの加工時に他のゴム材料の伸縮に追従するのが非常に困難であることや、走行時にも亀裂が発生することがあった。

**【0 0 0 9】**

このように、空気透過性の低い樹脂、ガスバリアー層をタイヤ用ゴム組成物と積層化する場合、両材料間の接着性が非常に重要であるが、現在のところ改善された手法は見出されていない。

**【0 0 1 0】****【特許文献 1】**

特公昭 4 7 - 3 1 7 6 1 号公報

**【特許文献 2】**

特開平 5 - 3 3 0 3 9 7 号公報

**【特許文献 3】**

特開平 5 - 3 1 8 6 1 8 号公報

**【特許文献 4】**

特開平 6 - 4 0 2 0 7 号公報

**【特許文献 5】**

特開平 5 - 5 0 8 4 3 5 号公報

**【特許文献 6】**

特開平 8 - 2 5 9 7 4 1 号公報

**【特許文献 7】**

特開平 1 1 - 1 9 9 7 1 3 号公報

**【特許文献 8】**

特開 2 0 0 0 - 6 3 5 7 2 号公報

**【特許文献 9】**

特開 2 0 0 0 - 1 5 9 9 3 6 号公報

【特許文献 1 0】

特開 2 0 0 0 - 1 6 0 0 2 4 号公報

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

前述のとおり、空気透過性の低いゴム組成物をインナーライナー層に用いる種々の提案がなされているが、いまだ実用化されるにはいたっていない。したがって、本発明の目的は、空気透過性が大幅に低減された空気入りタイヤを提供することにある。詳細には、従来用いられているインナーライナーゴム組成物の空気透過性が低減され、その内側に空気透過性が大幅に低減されたガスバリアー層を塗布し、ガスバリアー層を生成させることで空気透過性の大幅な低下を達成することを目的とする。

【0 0 1 2】

また、本発明は空気透過性の低い樹脂、ガスバリアー層をタイヤ用ゴム組成物と積層化する場合に問題となる、両材料間の接着性を大幅に改善する手法を見いだすことを目的とする。

【0 0 1 3】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、天然ゴム、イソプレングム、スチレンブタジエングム、ブタジエングム、スチレンイソプレングムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のジエン系ゴム 0 ~ 4 0 重量%と、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、炭素数が 4 ~ 7 のイソモノオレフィンと、パラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のブチル系ゴム 6 0 ~ 1 0 0 重量%を含むゴム成分に、該ゴム成分に分散した粒径が 5  $\mu$  m 以下、アスペクト比が 5 0 以上 5 0 0 0 以下の無機層状化合物、 $nM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$ （ここで n は 1 ~ 5 の整数を表し、M は Al、Mg、Ti、Ca から選ばれる少なくとも 1 つの金属、それらの金属酸化物、金属水酸化物または炭酸塩を表し、x は 0 ~ 1 0 の整数を表し、y は 2 ~ 5 の整数を表し、z は 0 ~ 1 0 の整数を表す）で表わされる無機充填剤およびシランカップリング剤を含有



するゴム組成物からなるタイヤのインナーライナー内側に、粒径が  $5\ \mu\text{m}$  以下、アスペクト比が 5 0 以上 5 0 0 0 以下の無機層状化合物および樹脂を含む組成物よりなるガスバリアー層を有する空気入りタイヤを用いることによりタイヤの空気透過性が大幅に低減された発明を完成した。

#### 【0 0 1 4】

前記無機充填剤の配合量がゴム成分 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部以上であることが好ましい。

#### 【0 0 1 5】

前記ガスバリアー層中の無機層状化合物が溶媒に膨潤・へき開する膨潤性をもつ粘土鉱物であり、前記樹脂がポリビニルアルコールまたは多糖類である高水素結合性樹脂であって、該粘土鉱物と該樹脂との混合比が、体積比で  $5/95 \sim 90/10$  であることが好ましい。

#### 【0 0 1 6】

前記ガスバリアー層が、無機層状化合物を溶媒に膨潤・へき開した状態で、樹脂または樹脂溶液中に分散させ、その状態を保ちながらタイヤインナーライナー内側に塗布したあと溶媒を系から除去することによって得られることが好ましい。

#### 【0 0 1 7】

前記ガスバリアー層の厚みが、 $0.5\text{ mm}$  以下であることが好ましい。

#### 【0 0 1 8】

前記インナーライナーゴム組成物に含まれる無機層状化合物をゴム成分 1 0 0 重量部に対して、 $0.5 \sim 20$  重量部含有することが好ましい。

#### 【0 0 1 9】

前記インナーライナーゴム組成物に含まれる無機層状化合物が有機化処理されていることが好ましい。

#### 【0 0 2 0】

#### 【発明の実施の形態】

本発明で使用するゴム成分は、ジエン系ゴムおよびブチル系ゴムからなる。

#### 【0 0 2 1】

ジエン系ゴムとしては、天然ゴム（NR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、イソpreneゴム（IR）、スチレンイソpreneブタジエンゴム（SIBR）があげられる。これらは、ゴム成分中に1種類または2種類以上含まれてもよい。

#### 【0022】

ブチル系ゴムとしては、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（X-IIR）および炭素数が4～7のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムがあげられる。これらは、ゴム成分中に1種類または2種類以上含まれてもよい。ハロゲン化ブチルゴムとしては、塩素化ブチルゴムおよび臭素化ブチルゴムが挙げられる。これらの中で、下層との接着性を考えると反応性の高い塩素化ブチル、臭素化ブチルまたは炭素数が4～7のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムが好ましく、炭素数が4～7のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムがより好ましい。

#### 【0023】

ジエン系ゴムとブチル系ゴムとの配合比率は、ブチル系ゴムが60～100重量%、ジエン系ゴムが40～0重量%、好ましくはブチル系ゴムが70～100重量%、ジエン系ゴムが30～0重量%である。この比率は、空気透過性の低いブチル系ゴムを主成分（海層）として存在させ得る比率である。また、ブチル系ゴムが60重量%未満では、十分に低い空気透過性が達成されないという問題がある。

#### 【0024】

本発明に用いられる無機層状化合物とは、単位結晶層が互いに積み重なって層状構造を有している無機化合物であり、粒径が5  $\mu$ m以下、アスペクト比が50以上5000以下であるものならとくに限定はされない。前記無機層状化合物の粒径が5  $\mu$ mより大きいと、タイヤ製造時における加工性が低下したり、ゴム組成物の耐久性が悪化する傾向がある。低い空気透過性を達成するために、アスペクト比が200～3000の範囲であることがより好ましい。アスペクト比が50未満であれば空気透過性の低下が充分でなく、5000よりも大きいものは技

術的に難しく、経済的にも高価のものとなる。無機層状化合物の具体例としては、グラファイト、リン酸塩系誘導体型化合物（リン酸ジルコニウム系化合物）、カルコゲン化物、粘土系鉱物、珪酸塩などがあげられる。

#### 【0025】

大きなアスペクト比を有する無機層状化合物としては、溶媒に膨潤・へき開する無機層状化合物が好ましく用いられる。これらの中でも膨潤性をもつ粘土鉱物が好ましく、粘土系鉱物はシリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした8面体層を有する2層構造よりなるタイプと、シリカの4面体層がアルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした8面体層を両側から挟んだ3層構造よりなるタイプに分類される。前者としてはカオリナイト族、アンチゴライト族類をあげることができる。後者としては、層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族などをあげることができる。具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフェライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、テトラシリリクマイカ、ナトリウムムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石などをあげることができる。

#### 【0026】

無機層状化合物を膨潤させる溶媒は、とくに限定はされないが、たとえば天然の膨潤性粘土鉱物の場合、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトンなどがあげられ、水やメタノールなどのアルコール類がより好ましい。

#### 【0027】

インナーライナーゴムに用いられる無機層状化合物の量は、ゴム成分100重量部に対して、0.5～20重量部、好ましくは1～10重量部である。0.5重量部未満では十分に低い空気透過性は達成されない。また、20重量部より多いとゴムが硬くなりすぎて成型時や走行時の変形に追従できない。

#### 【0028】

また、本発明において、インナーライナーゴムに含まれる無機層状化合物は、有機化処理されていることが好ましい。ここで、有機化処理とは、第4級アンモニウム塩でイオン交換処理することである。第4級アンモニウム塩の具体例として、たとえばジメチルジヒドロ牛脂第4級アンモニウム塩 (dimethyl dihydrogenated tallow quaternary ammonium)、ジメチルジヒドロ牛脂2-エチルヘキシル第4級アンモニウム塩 (dimethyl dihydrogenated tallow 2-ethylhexyl quaternary ammonium)、ジメチルベンジルヒドロ牛脂第4級アンモニウム塩 (dimethyl benzylhydrogenated tallow quaternary ammonium) などがあげられる。なかでもコスト面よりジメチルジヒドロ牛脂第4級アンモニウム塩が好ましい。

#### 【0029】

本発明において、無機層状化合物は、ゴム成分中に微分散している。ここで、無機層状化合物が微分散している状態とは、無機層状化合物において層状のフィラーが、はく離していることである。具体的には、透過型電子顕微鏡 (TEM) による直接観察や層状珪酸塩を含むゴム組成物にX線回折を試みたときに、6°のピークが消滅していることである。

#### 【0030】

$nM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$  (ここでnは1~5の整数を表し、MはAl、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも1つの金属、それらの金属酸化物、金属水酸化物または炭酸塩を表し、xは0~10の整数を表し、yは2~5の整数を表し、zは0~10の整数を表す) で表わされる無機充填剤としては、シリカや炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミナ、クレー、タルク、酸化マグネシウムなどがあげられ単独または併用することもできる。また、 $nM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$  で表される無機充填剤の配合量は、前記ゴム成分100重量部に対して10重量部以上であることが好ましく、10~80重量部であることがより好ましい。10重量部未満では目的とする樹脂との十分な接着性が得られない傾向があり、80重量部よりも多いと加工性が悪くなる。さらに、インナーライナーゴム組成物は、その他の薬品オイルなどの可塑剤、粘着付与剤、硫黄、亜鉛華などの架橋剤、架橋助剤を含むことができる。

## 【0031】

さらに、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、シランカップリング剤を含むことができる。シランカップリング剤としては、たとえば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、トリエトキシシリルプロピルイソシアネート、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（ポリエチレンアミノ）-プロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N'-ビニルベンジル-N-トリメトキシシリルプロピルエチレンジアミン塩などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、カップリング剤添加効果とコストの両立の点から、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドなどが好ましい。

## 【0032】

シランカップリング剤の配合量は、好ましくは無機充填剤の配合量の1～20重量%、さらに好ましくは5～15重量%である。シランカップリング剤の配合量が1重量%未満であると無機充填剤とゴムとの結合が弱くなり、タイヤに使用した時に発熱量が増加する傾向があり、また、20重量%をこえてもカップリング剤が過剰に配合されるだけで、コスト高になる傾向がある。

## 【0033】

本発明において用いられる樹脂は、とくに限定はされないが、たとえばポリビニルアルコール（PVA）、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリアクリルニトリル（PAN）、多糖類、ポリアクリル酸およびそのエステル類などがあげられる。好ましい例としては、樹脂単位重量あたりの水素結合性基またはイオン性基の重量百分率が20～60%の割合を満足する高水素結合性樹脂があげられる。さらに好ましい例としては、高水素結合性樹脂の樹脂単位重量あたりの水素結合性基またはイオン性基の

重量百分率が 3 0 ～ 5 0 % の割合を満足するものがあげられる。高水素結合性樹脂の水素結合性基としては水酸基、アミノ基、チオール基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基などがあげられる。イオン性基としてはカルボキシレート基、スルホン酸イオン基、リン酸イオン基、アンモニウム基、ホスホニウム基などがあげられる。高水素結合性樹脂の水素結合基またはイオン基のうち、さらに好ましいのは、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸イオン基、アンモニウム基などがあげられる。

#### 【 0 0 3 4 】

具体例としては、たとえば、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール分率が 4 1 モル % 以上のエチレンービニルアルコール共重合体、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサン、セルロース、プルラン、キトサンなどのような多糖類、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリベンゼンスルホン酸、ポリベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレンイミン、ポリアリウアミン、そのアンモニウム塩ポリビニルチオール、ポリグリセリンなどがあげられる。

#### 【 0 0 3 5 】

高水素結合性樹脂のさらに好ましいものとしては、ポリビニルアルコール、多糖類があげられる。ここでいうポリビニルアルコールとは、酢酸ビニル重合体の酢酸エステル部分を加水分解して得られるものであり、正確にはビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体となったものである。ここで、ケン化の割合はモル百分率で 7 0 % 以上が好ましく、とくに 8 5 % 以上のものがさらに好ましい。また、重合度は 1 0 0 以上 5 0 0 0 以下が好ましい。

#### 【 0 0 3 6 】

ここでいう多糖類とは、種々の単糖類の縮重合によって生体系で合成される生体高分子であり、ここではそれらをもとに化学修飾したものも含まれる。たとえば、セルロースおよびヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサンなどがあげられ

る。

#### 【0037】

本発明において用いられる無機層状化合物と樹脂の組成比（体積比）は、とくに限定されないが、一般的には体積比が5/95～90/10の範囲であり、体積比が5/95～50/50の範囲であることがより好ましい。無機層状化合物の体積分率が5/95より小さい場合には、空気透過性が十分に低減されず、90/10より大きい場合には製膜性が良好でない。

#### 【0038】

無機層状化合物と樹脂よりなる組成物の配合方法はとくに限定はされないが、たとえば、樹脂を溶解させた溶液と、無機層状化合物を予め膨潤・へき開させた分散液とを混合する方法、無機層状化合物を膨潤・へき開させた分散液を樹脂に添加する方法、また、樹脂と無機層状化合物を熱混練りする方法などがあげられる。とりわけ大きなアスペクト比を有する無機層状化合物を含む組成物を得る方法としては前二者が好ましく用いられる。

#### 【0039】

本発明において用いられるガスバリアー層を基材に積層する方法としては、とくに限定はされないが、ガスバリアー層の塗工液を基材表面に塗布、乾燥、熱処理を行なうコーティング法や、ガスバリアー層を基材に後からラミネートする方法などがあげられる。基材にコーティングする方法としては、タイヤ生カバー状態でタイヤインナーライナー内面に塗工液を塗布する方法と、加硫したのちのタイヤに塗工液を塗布する方法が用いられる。得られるガスバリアー層の厚さは、0.5mm以下であることが好ましい。より好ましくは、0.001mm～0.5mmの範囲である。ガスバリアー層の厚さが、0.001mm未満であるとタイヤでの低い空気透過性が達成されず、0.5mmより厚いと、軽量化の効果が少ない。

#### 【0040】

本発明のタイヤ用ゴム材料の空気透過係数は、30（ $\times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ）以下であることが好ましい。より好ましくは、20以下の範囲である。空気透過係数が30を超えると、低い空気透過性が達成され

ない傾向がある。本発明のタイヤの空気透過係数は、J I S K 7 1 2 6 「プラスチックフィルムおよびシートの気体透過度試験方法（A 法）」に準じて測定する。

#### 【0 0 4 1】

本発明のタイヤの内圧低下率は、初期内圧 2 0 0 k P a、無負荷条件にて室温 2 5℃で 3 ヶ月間放置して、測定間隔 4 日毎に圧力を測定した。測定圧力  $P_t$ 、初期圧力  $P_0$  および経過日数  $t$  として、関数：

$P_t / P_0 = \exp(-\alpha t)$  に回帰して  $\alpha$  値を求めた。得られた  $\alpha$  を用い、 $t = 30$  を下式に代入し、 $\beta$  値を得た。

#### 【0 0 4 2】

$$\beta = \{1 - \exp(-\alpha t)\} \times 100$$

この  $\beta$  値を 1 ヶ月当たりの圧力低下率（％／月）とした。本発明のタイヤの内圧低下率は、2. 5（％／月）以下であることが好ましい。2. 5％を超えると、タイヤ内圧の低下が顕著になる。

#### 【0 0 4 3】

##### 【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0 0 4 4】

・ガスバリアー層用塗工液の製造方法

製造例 1（塗工液 1 の調整）

合成マイカ（テトラシリリクマイカ（N a - T s）；トピー工業（株）製をイオン交換水に 0. 6 5 重量％となるように分散させ、これを無機層状化合物分散液（A 液）とする。当該合成マイカ（N a - T s）の粒径は 9 7 7 n m で、アスペクト比は 1 0 4 3 である。また、ポリビニルアルコール（P V A 2 1 0；クラレ（株）製、ケン化度；8 8. 5％、重合度 1 0 0 0）をイオン交換水に 0. 3 2 5 重量％になるように溶解させ、これを樹脂溶液（B 液）とする。A 液と B 液とをそれぞれの固体成分比（体積比）が無機層状化合物／樹脂＝3／7 となるように混合し、これを塗工液 1 とした。



## 【0045】

## 製造例 2（塗工液 2 の調整）

ポリビニルアルコール（PVA 210；クラレ（株）製、ケン化度；88.5%、重合度1000）をイオン交換水に0.325重量%になるように溶解させこれを塗工液 2 とした。

## 【0046】

・ インナーライナー用ゴム組成物の製造（ゴム配合 1～5 の製造）

以下に示す材料および加工方法により、表 1 に示すインナーライナー用の各種供試ゴム組成物（ゴム配合 1～5）を製造した。

## 【0047】

（材料）

天然ゴム：テックビーハング社製のRSS#3

BR-IIR：エクソンプロモブチル 2255（ハロゲン化ブチルゴム）

ナトリウムベントナイト：クニミネ工業（株）製のクニピアF（1次粒径100～2000nm、アスペクト比平均320、膨張力45ml/2g以上の粘土系鉱物）

GPf：東海カーボン（株）製のシートV

シリカ：デグサ（株）製のウルトラジルVN3（ $N_2SA: 210m^2/g$ ）

シランカップリング剤：デグサ（株）製のSi69（ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド）

レジン：エッソ石油社製のESCOREZ 1102

オイルA：ジャパンエナジー（株）製のJOMOプロセスX140

オイルB：昭和シェル石油（株）製のマシン油22

ステアリン酸：日本油脂（株）製のステアリン酸

亜鉛華：三井金属鉱業（株）製の亜鉛華1号

硫黄：鶴見化学工業（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤NS：大内新興化学工業（株）製のノクセラーNS（N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド）

加硫促進剤DM：大内新興化学工業（株）製のノクセラーD（N, N'-ジフェ

ニルグアニジン)

【0048】

(加工方法)

表1に示す配合処方にしたがって、硫黄、亜鉛華および加硫促進剤以外の配合剤をBR型バンバリーで混練りをしてマスターバッチを作製したのち、8インチロールにてマスターバッチと硫黄、亜鉛華、加硫促進剤を混練りして各種供試ゴム組成物を得た。これらの配合物を170℃で15分間プレス加硫をして加硫物（ゴム配合1～5）を得た。空気透過性試験用の加硫物は、1mmのスクラブシートを170℃で15分間プレス加硫してサンプルとした。

【0049】

【表1】

表 1

ゴム配合		1	2	3	4	5
配合 (重量部)	天然ゴム	100	40	40	40	—
	BR-IIR	—	60	60	60	100
	GPF	50	50	20	—	25
	オイルA	10	10	10	10	—
	オイルB	—	—	—	—	10
	シリカ	—	—	20	50	25
	シランカップリング剤	—	—	2	5	3
	レジン	2	2	2	2	2
	ナトリウムベントナイト	変量	変量	変量	変量	変量
	ステアリン酸	2	2	2	2	2
	亜鉛華	3	3	3	3	3
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5
	加硫促進剤NS	1	1	1	1	1
	加硫促進剤D	—	—	1	1	1

【0050】

実施例1～6および比較例1～4

(製膜方法)

表2に示す配合処方にしたがって、前記ゴム配合1～5により得られた各種ゴムサンプルの上に、塗工液1をキャスト製膜後、100℃で10分間熱処理を行なった。これらの処理で得られる膜厚は、5  $\mu$ mである。

#### 【0051】

タイヤにおける製膜方法は、加硫後のタイヤの（インナーライナー）内部に、所定のスプレーガンを用い塗工液を塗布し乾燥させる。そののち、100℃で10分間熱処理を行なった。これらの処理で得られる膜厚は、約2  $\mu$ mである。これらについて、以下に示す各特性の試験を行なった。

#### 【0052】

（空気透過試験）

空気透過係数測定は、JIS K7126「プラスチックフィルムおよびシート気体透過度試験方法（A法）」に準ずる。

試験気体：空気（窒素：酸素＝8：2）

試験温度：25℃

#### 【0053】

（タイヤ内圧低下率試験）

195/65R14 タイヤを、各種ゴム組成物をインナーライナー部に用いて作製し、初期内圧200 kPa、無負荷条件にて室温25℃で3ヵ月間放置して、測定間隔4日毎に圧力を測定する。測定圧力 $P_t$ 、初期圧力 $P_0$ および経過日数 $t$ として、関数：

$P_t/P_0 = \exp(-\alpha t)$  に回帰して $\alpha$ 値を求める。得られた $\alpha$ を用い、 $t=30$ を下式に代入し、 $\beta$ 値を得る。

#### 【0054】

$$\beta = \{1 - \exp(-\alpha t)\} \times 100$$

この $\beta$ 値を1ヵ月当たりの内圧低下率（%/月）とする。

#### 【0055】

（タイヤマシン試験後の内圧試験および外観評価）

所定のタイヤを用いて走行速度80 km/h、内圧190 kPa、荷重646 kgの条件で室内ドラム試験を30000 km走行させ、インナーライナー外観

をチェックし、ガスバリアー層薄膜の破れやしわの有無を確認した。そののち、このタイヤについて、再び内圧低下率試験を行なった。

【 0 0 5 6 】

結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

【表 2】

表 2

	実施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6		1	2	3	4
ゴム配合	3	3	4	4	5	5		1	1	2	2
ガスバリアー層配合	1	1	1	1	1	1		1	1	1	1
ナトリウム-ベンツナイト量(重量部)	—	5	—	5	—	5		—	5	—	5
空気透過率 ( $\times 10^{-11}$ cc $\cdot$ cm/cm <sup>2</sup> $\cdot$ sec/cmHg)	8	5	7	5	4	3		2	3	1	7
内圧低下率(%/月)	1.9	1.5	1.9	1.5	1.6	1.3		—	2.1	1.9	2.0
マシンの後のタイヤの内圧低下率(%/月)	2.1	1.8	2.0	1.5	1.7	1.4		—	2.6	2.5	2.5
タイヤ内部でのガスバリアー層の外観	しわ 小	しわ 無し	しわ 無し	しわ 無し	しわ 無し	しわ 無し		—	しわ 多発	しわ 多発	しわ 散発

【0058】

比較例 5～24

(製膜方法)

表 3 に示す配合処方にしたがって、前記ゴム配合 1 ～ 5 により得られた各種ゴムサンプルの上に、塗工液 2 をキャスト製膜後、または製膜処理を行わずに、100℃で10分間熱処理を行なった。

【0059】

タイヤにおける製膜方法は、実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 4 の方法と同様に行なった。

【0060】

これらについて、実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 4 と同様に、前記各特性の試験を行なった。結果を表 3 に示す。

【0061】

【表 3】

表 3

	比較例																			
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
ゴム配合	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	5
ガスバリアー層配合	—	2	—	2	—	2	—	2	—	2	—	2	—	2	—	2	—	2	—	2
ナトリウム—ベンツナイト量	—	—	5	5	—	—	5	5	—	—	5	5	—	—	5	5	—	—	5	5
空気透過率 ( $\times 10^{-11}$ cc・cm/cm <sup>2</sup> ・ sec/cmHg)	41	38	30	24	15	11	12	12	13	12	8	7	12	12	7	6	10	9	6	4
内圧低下率(%/月)	2.7	—	2.3	—	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
タイヤマシン後のタイヤの 内圧低下率(%/月)	2.8	—	2.5	—	2.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
タイヤ内部での ガスバリアー層の外観	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0062】

表 2 において、本発明の特許請求の範囲に記載のゴム配合 3 ～ 5 を使用した実施例 1 ～ 6 では、前記特許請求の範囲のゴム配合を使用しなかった比較例 1 ～ 4 と比べて、内圧低下率、マシン後の内圧低下率およびガスバリアー層の外観について、優れた結果が得られた。

#### 【 0 0 6 3 】

表 3 において、無機層状化合物を含まない塗工液 2 を薄膜に使用した、または薄膜処理を行なわなかった比較例 5 ～ 2 4 は、無機層状化合物を含む塗工液 1 を薄膜に使用した、ゴム配合が同一の対応する実施例 1 ～ 6 と比べて、それぞれ内圧低下率、マシン後の内圧低下率およびガスバリアー層の外観が劣っていた。

#### 【 0 0 6 4 】

また、表 2 より、実施例のなかでも、塗工液 1 によるガスバリアー層処理に加え、インナーライナーのゴム組成物にナトリウムベントナイト（粘土鉱物）を含む場合（実施例 2、4、6）のほうが、含まない場合と比べて低い空気透過性を有することが認められる。

#### 【 0 0 6 5 】

また、タイヤ内部でのガスバリアー層の外観を観察すると、実施例 1 ～ 6 においてしわが観察されない、または小さかったことから、配合 3、4 および 5 は、ガスバリアー層との接着性が極めて優れていることがわかる。

#### 【 0 0 6 6 】

#### 【発明の効果】

本発明は、無機層状化合物をインナーライナーゴム組成物に配合し、空気透過性が低減された無機層状化合物および樹脂を含む組成物からなるガスバリアー層をタイヤインナーライナー内側に塗布することで、空気透過性が大幅に低減された空気入りタイヤを提供する。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 空気透過性が大幅に低減された空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 少なくとも 1 種類のジエン系ゴム 0 ～ 4 0 重量%と、少なくとも 1 種類のブチル系ゴム 6 0 ～ 1 0 0 重量%を含むゴム成分に、該ゴム成分に分散した粒径が  $5 \mu\text{m}$  以下、アスペクト比が 5 0 以上 5 0 0 0 以下の無機層状化合物、 $n\text{M} \cdot x\text{SiO}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ （ここで  $n$  は 1 ～ 5 の整数を表し、 $\text{M}$  は  $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ca}$  から選ばれる少なくとも 1 つの金属、それらの金属酸化物、金属水酸化物または炭酸塩を表し、 $x$  は 0 ～ 1 0 の整数を表し、 $y$  は 2 ～ 5 の整数を表し、 $z$  は 0 ～ 1 0 の整数を表す）で表わされる無機充填剤およびシランカップリング剤を含有するゴム組成物からなるタイヤのインナーライナー内側に、粒径が  $5 \mu\text{m}$  以下、アスペクト比が 5 0 以上 5 0 0 0 以下の無機層状化合物および樹脂を含む組成物よりなるガスバリアー層を有する空気入りタイヤ。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 7 0 4 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 2 3 3 ]

1. 変更年月日      1 9 9 0 年    8 月 2 4 日  
  [変更理由]      新規登録  
    住 所      兵庫県神戸市中央区筒井町 1 丁目 1 番 1 号  
    氏 名      住友ゴム工業株式会社
2. 変更年月日      1 9 9 4 年    8 月 1 7 日  
  [変更理由]      住所変更  
    住 所      兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号  
    氏 名      住友ゴム工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 7 0 4 7 2

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中心区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社